

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-156750
 (43)Date of publication of application : 31.05.2002

(51)Int.CI. G03F 7/004
 C08F 20/18
 C08F 32/00
 C08K 5/45
 C08L101/02
 H01L 21/027

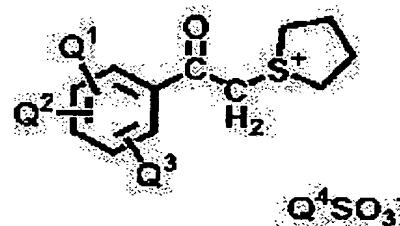
(21)Application number : 2000-352700 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 20.11.2000 (72)Inventor : KAMIYA YASUNORI
 OHASHI KENJI
 MORIUMA HIROSHI

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition, having proper various resist performances, such as sensitivity, resolution and adhesiveness with respect to substrate and superior profile shape as a chemical amplification type positive resist composition, containing a resin and an acid generating agent and suitable for lithography with an excimer laser, such as ArF or KrF.

SOLUTION: The chemical amplification type positive resist composition contains an alkali-insoluble or slightly alkali-soluble resin, having an alkali-soluble group protected by a 2-alkyl-2-adamantyl group or a 1-adamantyl-1-alkylalkyl group and convertible to an alkali-soluble resin by the action of an acid and a sulfonium salt type acid generating agent of formula (1) (wherein Q1-Q3 are each H, hydroxyl, a 1-6C alkyl or a 1-6C alkoxy and Q4 is perfluoroalkyl which may have a cyclic structure).



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination] 23.08.2004
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-156750

(P2002-156750A)

(43)公開日 平成14年5月31日(2002.5.31)

(51)Int.Cl.

G 03 F 7/004
C 08 F 20/18
32/00
C 08 K 5/45
C 08 L 101/02

識別記号

5 0 3

F I

G 03 F 7/004
C 08 F 20/18
32/00
C 08 K 5/45
C 08 L 101/02

テマコード(参考)

5 0 3 A 2 H 0 2 5
4 J 0 0 2
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 () 請求項の数 3 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-352700(P2000-352700)

(22)出願日

平成12年11月20日(2000.11.20)

(b) (i)

(b) (ii)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(72)発明者 大橋 貞治

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

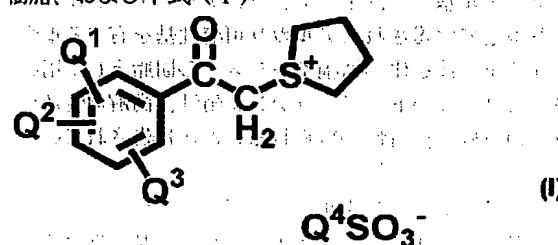
(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54)【発明の名称】 化学增幅型ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】 【課題】樹脂成分と酸発生剤を含有し、A r;FやK r;Fなどのエキシマーライティングラフィに適した化学增幅型のポジ型レジスト組成物であつて、感度や解像度、基板への接着性などの各種レジスト性能が良好であるとともに、プロファイルの形状に優れるレジスト組成物を提供する。【解決手段】2-アルキル-2-アダマンチル基、または1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂、および下式(I)の構造式。

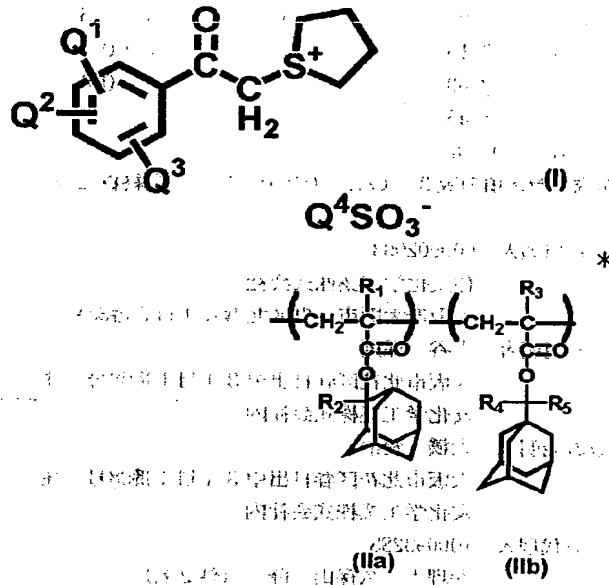
【解決手段】2-アルキル-2-アダマンチル基、または1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂、および下式(I)の構造式。



最終頁に続く

【特許請求の範囲】

【請求項1】2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂、及び下式(1)



(式中、R₁、R₃は、水素又はメチルを表し、R₂～R₅は、アルギルを表す)で示される重合単位のいずれかを含有する共重合体を用いる請求項1記載の組成物。

【請求項3】式(1)中のQ¹が炭素数が4以上である環状構造を有しても良いバーフルオロアルキルである請求項1記載の組成物。

〔発明の詳細な説明〕

[0001] 00000000000000000000000000000000

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学增幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

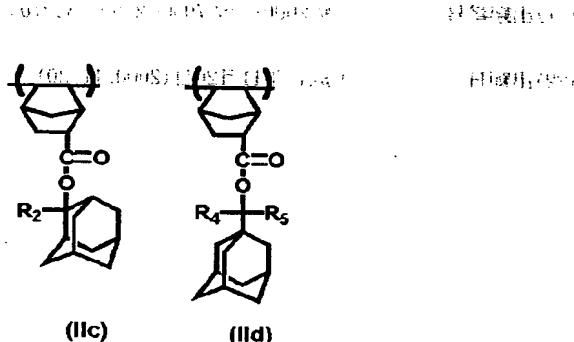
[0002]

【従来の技術】半導体の微細加工には、通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長 436 nm の g 線、波長 365 nm の i 線、波長 248 nm の KrF エキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長 193 nm の ArF エキシマレーザーが有望視されている。

【0003】ArFエキシマレーザー露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、ArFエキシマレーザー光に曝される時間はで

* (式中、Q¹、Q²及びQ³は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル又は炭素数1～6のアルコキシを表し、Q⁴は、環状構造を有しても良いバーフルオロアルキルを示す。) で示されるスルホニウム塩系酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂として、下式(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I d)、



きるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用して、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学增幅型レジストが用いられる。

【0004】ArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるために芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような樹脂としてこれまでに、D. C. Höfer, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, Vol. 9, N o. 3, 387-398 (1996) に記載されるような各種の樹脂が知られている。

【0005】特にS. Takechi et al., J. Photopolym. Sci. Technol., Vol.9, No.3, 475-487 (1996) や特開平9-73173号公報に示されるような2-アルキル基、アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有する重合体又は共重合体を化学增幅型レジストの樹脂として用いた場合には、高いドライエッキング耐性、高解像性及び基板への良好な接着性が得られるとが報告されている。

【0006】2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有する重合体又は共重合体は、コ

ントラストが高く高い解像度が得られる。しかし、プロファイルの頭が張ってT-t o p形形状になりやすい欠点がある。この原因としては、アダマンチル基の疎水性が高く現像液とのなじみが悪いことや、レジスト表面で酸が雰囲気中の塩基性物質で失活することが考えられている。この問題を解決するには、塩基性のクエンチャー物質を多く添加すればよいことが知られている。しかしながら、このようにクエンチャー物質を多く添加すると、感度が低下する。

[0.007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、A_rFやK_rFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度、基板への接着性などの各種レジスト性能が良好であるとともに、プロファイルの形状に優れるレジスト組成物を提供することにある。

[0.0.0.8.]

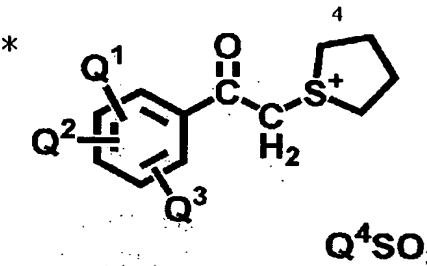
【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂、及び下式

(I) $\gamma_{\text{app},e}$

(IIIa) **(IIIb)**

(式中、 R_1 、 R_3 は、水素又はメチルを表し、 R_2 ～ R_5 は、アルキルを表す)で示される重合単位を有する樹脂が挙げられる。

【0012】式(I I a)～(I I d)で示される重合単位は、脂環式環であるアダマンタン環の存在により、レジストの透過率を確保し、またドライエッ칭耐性の向上に寄与する。さらに、この単位中の2-アルキル-2-アダマンチル基、1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基は酸の作用により解裂し、カルボン酸を発生するので、この単位は、レジスト膜の露光後のアルカリ溶解性を高めるのに寄与する。式(I I a)～(I I d)中のR₁は、アルキルであり、このアルキルは、例えば炭素数1～8程度であることができ、通常は直鎖であるのが有利であるが、炭素数3以上の場合は分岐して

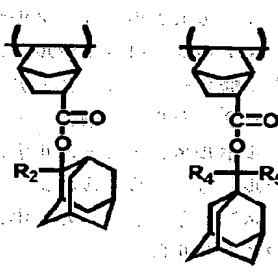


$$Q^4SO_3^-$$

【001-0】(式中、Q¹、Q²及びQ³は、互いに独立
に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキル又は炭素数
1~6のアルコキシを表し、Q¹は、環状構造を有して
も良いバーフルオロアルキルを示す。)で示されるスル
ホニウム塩系酸発生剤を含有する化学增幅型ポジ型レジ
スト組成物を提供するものである。

[0011]

【発明の実施の形態】本発明のレジスト組成物を構成する樹脂は、2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂である。アルカリ可溶性基としては、カルボン酸基、フェノール基、ベキサフルオロイソブロバノール基などが挙げられるが、ArFレジストの場合は通常カルボン酸基が用いられる。具体的には、下式(I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I d)。



(IIC) (III)
いても構わない。具体的なR³としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどが挙げられる。なかでもR³がメチル又はエチル、とりわけエチ

40 ルであるものは、レジストと基板との接着性や解像度の向上にとって好都合である。式(II-a)～(II-d)で示される重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸1-アダマンチル-1-メチルエチル、メタクリル酸1-アダマンチル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル5-

ルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、などが挙げられる。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アダマンチル-2-アルキルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。

【0013】樹脂としては上記のような重合単位の他に、例えば下記に示すようなモノマーの重合単位を有することができる。

【0014】(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、 α -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -(メタ)アグリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、無水マレイン酸、無水イタコン酸、5-(メタ)アクリロイロキシ-2、6-ノルボルネンカルボラクトン、2-ノルボルネン-2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル5-ノルボルネン-2-カルボン酸-*t*-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-ジクロヘキシリ-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルジクロヘキシリ)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシジクロヘキシリ)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソジクロヘキシリ)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシリ、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸無水物、(メタ)アクリロトリルなど。

【0015】化学增幅型ポジ型レジスト用の樹脂は、一般に、それ自体はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるものであり、本発明において特定する樹脂では、2-アルキル-2-アダマンチル基、1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基が酸の作用により解裂する。したがって、この樹脂を含むレジスト組成物はポジ型に作用するが、必要に応じて、酸の作用により解裂する他の基を有する重合単位を含んでもよい。酸の作用により解裂する他の基として具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステルや*tert*-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソブロボキシエチルエステル、1-エトキシプロビルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステ

ル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ビラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのようなアクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでもよい。

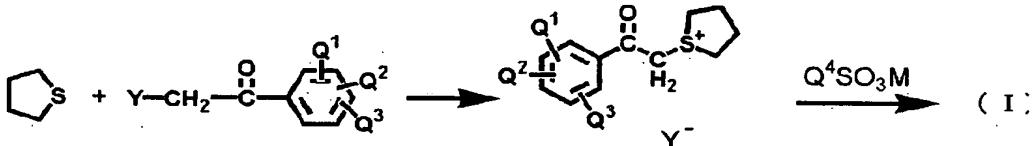
【0016】本発明で用いる樹脂は、バーニング露光用の放射線の種類や酸の作用により解裂する基の種類などによっても変動するが、一般には、酸の作用により解裂する基を有する重合単位を30~80モル%の範囲で含有するのが好ましい。そして、酸の作用により解裂する基として特に、式(I-Ia)~(I-Ib)で示される重合単位は、樹脂全体のうち20モル%以上とするのが有利である。

【0017】レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂することになる。本発明においては、前記式(I)で示されるスルホニウム塩系の化合物を酸発生剤として用いる。

【0018】式(I)において、Q¹、Q²及びQ³は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキル又は炭素数1~6のアルコキシであり、アルキル及びアルコキシは、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐してもよい。具体的なアルキルの例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*tert*-ブチル、ベンチル、ヘキシリなどが挙げられ、アルコキシの例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどが挙げられる。このような化合物を酸発生剤として用いることにより、レジストのプロファイルのT-t o p形状が緩和される。

【0019】式(I)で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えば、J. V. Crivello et al., J. Polymer Science., Polymer Chemistry Edition, Vol.17, 2877-2892 (1979)に記載の方法を応用して、次の反応スキームに従って製造することができる。

【0020】



(A1) (A2)

【0021】式中、Q¹、Q²、Q³は、先に定義したとおりであり、Yは臭素や沃素のようなハロゲンを表し、Mは、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属及び銀を表す。

【0022】すなわち、上記式(A1)に相当するスルフィド化合物に(A2)に相当するβ-ハロゲノケトンを作用させて、上記式(B)に相当するスルホニウムハライドを生成させ、さらに式Q¹SO₃Mに相当するスルホン酸金属塩を作用させることにより、式(I)で示されるスルホニウム塩を得ることができる。これらの反応は、適当な溶媒中、例えば、アセトン、アセトニトリル、二トロメタンなどの溶媒中で行われる。式(A1)のスルフィド化合物は、式(A2)に相当するβ-ハロゲノケトンに対して、好ましくは0.7～1.5モル比用い、さらに好ましくは0.8～1.1モル比用いる。また、式Q¹SO₃Mに相当するスルホン酸金属塩は、式(B)のスルホニウムハライド生成のために用いた式(A1)のスルフィド化合物に対して、0.7～1.2モル比、好ましくは0.8～1.0モル比用いればよい。反応終了後は、生成したハロゲン化金属塩を濾過等により除去し、次いで濃縮や再結晶等の後処理を施すことにより、式(I)のスルホニウム塩を得ることができる。

【0023】式(I)において、陰イオンである環状構造を有しても良いバーフルオロアルキルスルホネート陰イオンとしては、トリフルオロメタンスルホネトイオン、バーフルオロブタシスルホネトイオン、バーフルオロオクタシスルホネトイオン、バーフルオロシクロヘキサンスルホネトイオン、バーフルオロ4-エチルシクロヘキサンスルホネトイオンなどが挙げられる。バーフルオロアルキルスルホン酸イオンの炭素数は、4以上のはうが酸拡散距離が小さく、解像度に優れるため好ましい。

【0024】本発明のレジスト組成物は、2-アルキル-2-アダマンチル基、又は1-アダマンチル-1-アルキルアルキル基で保護されたアルカリ可溶性基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂に、前記式(I)で示されるスルホニウム塩を酸発生剤として組み合わせたものであるが、所望によりこのスルホニウム塩に加えて、他の酸発生剤を併用することも可能である。併用しうる他の酸発生剤には、式(I)で示されるスルホニウム塩以外のスルホニウム塩やヨードニウム塩のような他のオニウム塩化合物、例えばジフェニルヨードニウム塩やトリフェニルスルホニウム塩、特開平7-28237号公

(B)

報で示されるようなシクロヘキシリメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム塩、S. Iwasa et al, J. Photopolym. Sci. Technol., Vol.13, No.2, 235-23

10 6 (2000) に記載されている2-オキソブチルチアシクロペニタニウム塩等のアルキルスルホニウム塩；ハロアルキルトリアジン化合物のような有機ハロゲン化合物；ジスルホン類やジアゾメタニジスルホン類のようなスルホン化合物、各種スルホン酸エステルなどが含まれる。

【0025】併用しうる他の酸発生剤として、次のようなものが挙げられる。ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタシスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタシスルホネート、

【0026】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム バーフルオロブタシスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム バーフルオロオクタシスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム バーフルオロ4-エチルシクロヘキサンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム バーフルオロシクロヘキサンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム バーフルオロシクロヘキサンスルホネート、

40 4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタシスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタシスルホネート、4-メトキシフェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタシスルホ

9

ネート、シクロヘキシリメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホネット、シクロヘキシリメチル（2-オキソシクロヘキシリ）スルホニウム パーフルオロブタンスルホネット、シクロヘキシリメチル（2-オキソシクロヘキシリ）スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネット、
【0027】3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロベンタニウム トリフルオロメタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロベンタニウム パーフルオロブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロベンタニウム パーフルオロオクタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロベンタニウム ブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロベンタニウム p-トルエンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロベンタニウム カンファースルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル ジメチルズルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、2-オキソブチルチアシクロベンタニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジブチル（3,3-ジメチル-2-オキソブチル）スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム パーフルオロブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル（1,4-チオキサンウム） パーフルオロブタンスルホナート
【0028】2-メチル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（4-クロロフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（4-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（ベンゾ[d]【1,3】ジオキソラン-5-イル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（4-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（3,4,5-トリメトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（2,4-ジメトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（2-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（4-ブロトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-（4-ベンチルオキシスチリル）-4,6-ビ

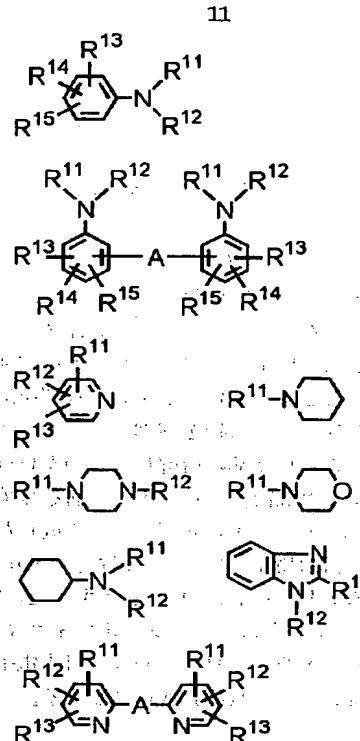
10

ス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、
 【0029】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル
 ジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタ
 ン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタ
 ン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス
 (4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタ
 ン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタ
 ン、ビス(ジクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、
 (ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、
 10 【0030】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p
 -トルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレー
 ト)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニル
 エチル p-トルエンスルホネート(通称 α -メチロール
 ベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリ
 イルトリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベ
 ンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジル
 p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル
 p-トルエンスルホネート、
 【0031】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシ
 20 ンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキ
 シ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホ
 ニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチル
 スルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカル
 ボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニル
 オキシ)ナフトライミド、N-(10-カンファースル
 ホニルオキシ)ナブタルイミド
 【0032】また、一般に化学增幅型のポジ型レジスト
 組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有
 機化合物、例えばアミン類を、ケンチャーとして添加
 30 することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活によ
 る性能劣化を改良できることが知られており、本発明の
 組成物においても、このような塩基性化合物を配合する
 のが好ましい。ケンチャーに用いられる塩基性化合物
 の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなも
 のが挙げられる。

[0033]

40

ソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサンのようない酮類、 γ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。



【0034】式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は、互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、水酸基で置換されてもよいシクロアルキル、水酸基で置換されてもよいアリール又は水酸基で置換されてもよいアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、R¹¹～R¹⁵で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

【0035】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を8.0～99.9重量%程度、そして酸発生剤を0.1～2.0重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。また、クエンチャーとして塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、酸増殖剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0036】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロ

【0037】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、バーニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0038】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0039】樹脂合成例：メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及びメタクリル酸ベキシドロ-2-オキソ-3,5-メノ-2H-シクロ

30 ベンジルフラン-6-イルを、5:2.5:2.5のモル比(20.0部:9.5部:9.5部)で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃で約6時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を行い、更に得られた樹脂のウェットケーキをメタノールで3回洗浄し精製した。その結果、重量平均分子量が約12,200の共重合体を得た。これを樹脂A1とする。

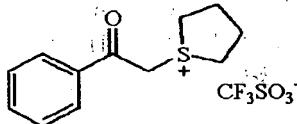
40 【0040】酸発生剤合成例1：酸発生剤B1の合成

(1) 四つ口フラスコにフェナシルプロマイド14.9部とアセトン7.5部を仕込み、ここにテトラヒドロオフエン6.6部を滴下し、室温で18時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、tert-ブチルメチルエーテルとアセトンの1対1(重量基準)混合溶媒8.0部で洗浄し、さらにtert-ブチルメチルエーテル5.0部で洗浄し、乾燥することにより、テトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウムプロミド16.9部を得た。

(2) 四つ口フラスコに(1)で得られたテトラヒドロ

-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウム
プロミド 4.00部とアセトニトリル160部を仕込み、ここにトリフルオロメタンスルホン酸カリウム2.62部を仕込み、室温で18時間攪拌した。析出した臭化カリウムを濾別し、濾液を濃縮した。ここに、クロロホルム150部を加え、室温で16時間攪拌し、不溶物を濾別した。この濾液をさらに濃縮し、アセトン22部を加え、不溶物を濾別し、この濾液をさらに濃縮した。濃縮残をアセトンと酢酸エチルの混合溶媒より再結晶することにより、目的物3.41部を得た。この化合物が次式で示されるテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウムトリフルオロメタンスルホナートであることを、¹H-NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。これをPAG1とする。

【0041】

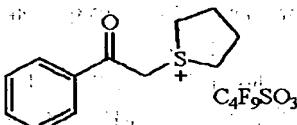
【0042】¹H-NMR(ジメチルスルホキシド-d6)
内部標準物質テトラメチルシラン): δ (ppm)

2.16-2.32 (m, 4H); 3.46-3.64 (m, 4H); 5.31 (s, 2H); 7.63 (m, 2H); 7.77 (m, 1H); 8.00 (m, 2H).

【0043】酸発生剤合成例2: 酸発生剤B2の合成

四つ口フラスコにテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウムプロミド5.00部とアセトニトリル50部、水2.5部を仕込み、ここにバーフルオロブタンスルホン酸銀7.08部をアセトニトリル21.3部に溶解させた溶液を滴下し、室温で4時間攪拌した。析出した臭化銀を濾別し、濾液を濃縮した。濃縮残を酢酸エチルとtert-ブチルメチルエーテルの混合溶媒より再結晶することにより、目的物6.77部を得た。この化合物が次式で示されるテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウムバーフルオロブタンスルホナートであることを、¹H-NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。これをPAG2とする。

【0044】

【0045】¹H-NMR(クロロホルム-d1、内部標準*

* 物質テトラメチルシラン): δ (ppm)

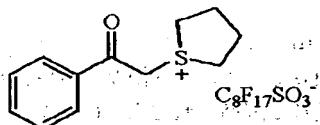
2.23-2.36 (m, 2H); 2.42-2.53 (m, 2H); 3.59-3.77 (m, 4H); 5.35 (s, 2H); 7.45 (m, 2H); 7.63 (m, 1H); 7.99 (m, 2H).

【0046】酸発生剤合成例3: 酸発生剤B3の合成

四つ口フラスコにテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウムプロミド3.00部とアセトニトリル120部を仕込み、ここにバーフルオロオクタンスルホン酸カリウム5.62部を仕込み、室温で

10 24時間攪拌した。析出した臭化カリウムを濾別し、濾液を濃縮した。ここに、クロロホルム50部を加え、室温で16時間攪拌し、不溶物を濾別した。この濾液をさらにクロロホルム200部に溶解し、このクロロホルム溶液を水洗した。水洗後、クロロホルム層を濃縮し、tert-ブチルメチルエーテルに滴下して、生成した結晶を濾過、乾燥し、目的物4.66部を得た。この化合物が次式で示されるテトラヒドロ-1-(2-オキソ-2-フェニルエチル)-チオフェニウムバーフルオロオクタンスルホナートであることを、¹H-NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。これをPAG3とする。

【0047】

【0048】¹H-NMR(クロロホルム-d1、内部標準物質テトラメチルシラン): δ (ppm)

2.21-2.52 (m, 4H); 3.58-3.77 (m, 4H); 5.35 (s, 2H); 7.44 (m, 2H); 7.61 (m, 1H); 7.99 (m, 2H).

【0049】実施例1~4及び比較例1~3

酸発生剤、樹脂を表1に示す組成と量で、ケンチャーとして2,6-ジイソプロピルアニリンを表1に示す量、及びPGMEA(プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート)57部とGBL(γ-ブチロラクトン)3部とともに混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

【0050】PAG4: 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムバーフルオロメタンスルホネート

40 PAG5: 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムバーフルオロブタンスルホネート

PAG6: 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムバーフルオロオクタンスルホネート

【0051】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	ケンチャー
実施例1	A1 (10部)	PAG1 (0.3部)	0.0075部
" 2	A1 (10部)	PAG2 (0.43部)	0.0075部

15

16

" 3	A1 (10部)	PAG3 (0.6部)	0.0075部
" 4	A1 (10部)	PAG3(0.6部)/PAG6(0.2部)	0.015部

比較例1	A1 (10部)	PAG4 (0.11部)	0.0075部
" 2	A1 (10部)	PAG5 (0.135部)	0.0075部
" 3	A1 (10部)	PAG6 (0.2部)	0.0075部

* 実施例1～3、比較例1～3における酸発生剤の量は各々等モル量になるよう
にした。

【0052】Brewer社製の“DUV-30J-14”を塗布し、2
15℃、60秒の条件でブリーフして厚さ1,600Åの
有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上記
のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39μmとなるように
スピンドルコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホ
ットプレート上にて100℃で60秒間ブリーフし
た。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、露光量
を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを
露光した。露光後は、ホットプレート上にて130℃で
60秒間ポストエキスポジションを行い、さらに
2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶
液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターン
を走査型電子顕微鏡で観察し、実効感度、プロファイル
及び解像度を以下の方針で調べた。

*

10* 【0053】実効感度： 0.18μmのラインアンドス
ペースパターンが1:1となる最少露光量で表示した。

【0054】プロファイル： 実効感度露光量での0.
18μmのラインアンドスペースパターンの断面形状。

【0055】解像度： 実効感度の露光量で分離するラ
インアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0056】また、石英ガラスウェハー上に、上記のレ
ジスト液を塗布して、上記と同様の条件でブリーフを行
った後の膜厚が0.39μmとなるようにレジスト膜を
形成させ、このレジスト膜の193nmにおける透過率を
測定した。これらの結果をまとめて表2に示した。

【0057】

【表2】

例 No.	実効感度	プロファイル	解像度	透過率
実施例 1	50 mJ/cm ²	矩形	0.17μm	70 %
" 2	50 mJ/cm ²	矩形	0.15μm	70 %
" 3	53 mJ/cm ²	矩形	0.15μm	70 %
" 4	39 mJ/cm ²	矩形	0.15μm	59%
比較例 1	41 mJ/cm ²	T-top	0.17μm	68 %
" 2	47 mJ/cm ²	T-top	0.15μm	68 %
" 3	47 mJ/cm ²	T-top	0.15μm	67 %

【0058】以上のとおり、実施例のレジストは、比較
例のレジストに比べてプロファイルのT-topが無く
矩形である。また、感度の低下もなく、解像度も同等
である。

【0059】

【発明の効果】本発明の化学增幅型のポジ型レジスト組※

※成物は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArFやKrF
などのエキシマレーザーリソグラフィに適した組成物で
あって、感度や解像度、基板への接着性などの各種レジ
スト性能が良好であるとともに、プロファイルの形状に
優れるレジスト組成物である。

40

フロントページの続き

(S1) Int.CI.

H O I L 21/027

識別記号

F I

マーク (参考)

H O I L 21/30

502 R

(72)発明者 森馬 洋

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA14 AB16
AC08 AD03 BE07 BE10 BG00
CB08 CB14 CB51
4J002 BG041 BG051 BK001 EV306
FD206 GP03
4J100 AL08P AR11P BA20P BC09P
CA01 JA38